

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-088367

(43)Date of publication of application : 09.04.1993

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
G03F 7/004
G03F 7/027
G03F 7/029
H01L 21/027

(21)Application number : 03-251772

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 30.09.1991

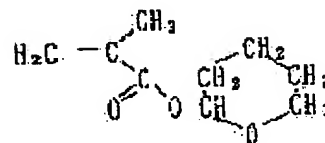
(72)Inventor : NOZAKI KOJI
TOKUTOMI RYUSUKE

(54) RESIST COMPOSITION AND FORMATION OF RESIST PATTERN

(57)Abstract:

PURPOSE: To form the highly sensitive resist pattern having a high sensitivity and excellent definition by using an electron beam as a light source.

CONSTITUTION: The method for forming the resist pattern is constituted by preparing a resist compsn. consisting of a polymer or copolymer consisting of the tetrahydropyranyl methacrylate expressed by formula as a unit structure and a generating agent which generates an acid by exposing, coating the surface of a substrate to be treated with this resist, selectively exposing the resist with the electron beam, and subjecting the resist to alkaline development.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-88367

(43)公開日 平成5年(1993)4月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/039	5 0 1	7124-2H	
	7/004	5 0 3	7124-2H	
	7/027	5 0 1	9019-2H	
	7/029		9019-2H	
			7352-4M	

H 0 1 L 21/ 30 3 0 1 R
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-251772

(22)出願日 平成3年(1991)9月30日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72)発明者 野崎 耕司

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72)発明者 徳富 龍介

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74)代理人 弁理士 井桁 貞一

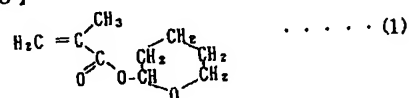
(54)【発明の名称】 レジスト組成物とレジストパターンの形成方法

(57)【要約】

【目的】 レジストパターンの形成方法に関し、電子線を光源として高感度で且つ解像性の優れた高感度のレジストパターンを形成することを目的とする。

【構成】 下記の一般式(1)で表されるメタクリル酸テトラヒドロピラニルを単位構造とする重合体またはその共重合体と、露光により酸を発生する発生剤とからなるレジスト組成物を作り、このレジストを被処理基板上に被覆し、電子線を選択露光し、アルカリ現像することの特徴としてレジストパターンの形成方法を構成する。

【化3】



3

【0017】本発明はこの結果から、メタクリル酸エステルの重合体あるいはこの共重合体を用いることにより上記の必要条件を満足するレジストを得ることができる。

【0018】

【実施例】

合成例1：（メタクリル酸テトラヒドロピラニルモノマーの合成）

容量が300ml のナス型フラスコに

メタクリル酸 ・・・20.0g (232 mmol), 10

2,3-ジヒドロピラン ・・・23.45 g (279 mmol, 1.2 当量)

塩化メチレン ・・・120 ml

を加え、室温で攪拌しながらピリディニウム-p-トルエンスルホネート(PPTS)291mg(0.005 当量)を加え、6時間攪拌した。

【0019】次に、薄層クロマトグラフィ（略称TLC）で原料消失を確認した後、反応溶液を300ml の分液ロートにあげ、80mlの希KHCO₃ 水溶液で洗浄し、油層を分離した後、水層をエーテルで三回抽出した。これを油層と一緒にして飽和食塩水で塩析し、粗成生物のテトラヒドロピラニルエステルを得た。これをヒドロキノンの存在下で0.65mmHgで減圧蒸留し、沸点61.5～61.9℃の部分採取した。その結果、収量は28.8gであり、収率は73%であった。

【0020】合成例2：（メタクリル酸テトラヒドロピラニル重合体の合成）

マグネチックスターラーのバーを入れてある容量が200ml のナス型フラスコに、

メタクリル酸テトラヒドロピラニル ・・・9.74g (57.2 30 mmol)

アゾビスイソブチロニトリル ・・・188 mg (1.14mmol, 2 mol %)

トルエン ・・・22.8 ml

を入れ、乾燥N₂雰囲気のもとで75℃の温度に保って攪拌した。そして6時間後に加熱攪拌を止めて少量のヒドロキノンを加えた2リットルのメタノール中に攪拌しながら反応溶液を滴下して沈澱させ、傾斜法で沈澱物を分離しガラスフィルタで濾過した後、得られたポリマーを40℃, 0.1mmHgの条件で減圧乾燥させた。そして、乾燥したポリマーを20mlのテトラヒドロフランで溶解させ、再び2リットルのメタノールで沈澱させ、沈澱を傾斜法で分離しガラスフィルタで濾過した。そして、得られた沈澱を40℃, 0.1mmHgの条件で16時間乾燥させた。その結果、収量は9.25g, 収率は95%であり、重量平均分子量は64000, 分散度は1.76であった。

【0021】合成例3：（スチレン-メタクリル酸テトラヒドロピラニル重合体の合成）

マグネチックスターラーのバーを入れてある容量が200ml のナス型フラスコに、

4

メタクリル酸テトラヒドロピラニル ・・・20g (117.5mmol)

スチレン ・・・12.2g (117.5mmol)

アゾビスイソブチロニトリル ・・・772mg(4.7mmol)

トルエン ・・・47 ml

を入れ、乾燥N₂雰囲気のもとで75℃の温度に保って攪拌した。次に、少量のヒドロキノンを加えた3リットルのメタノール中に攪拌しながら反応溶液を滴下して沈澱させ、ガラスフィルタで濾過した後、得られたポリマーを40℃, 0.1mmHgの条件で6時間ち互って減圧乾燥させた。そして、乾燥したポリマーを50mlのテトラヒドロフランで溶解させ、再び3リットルのメタノールで沈澱させ、ガラスフィルタで濾過した。そして、得られた沈澱を40℃, 0.1mmHgの条件で16時間乾燥させた。その結果、収量は25.8g, 収率は80%であり、重量平均分子量は20000, 分散度は1.80であり、スチレンとメタクリレートの組成比は51:49であった。

【0022】実施例1：合成例2で合成したメタクリル酸テトラヒドロピラニル重合体に対し、酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを1重量%添加し、乳酸エチルに溶解してレジストとした。このレジストをヘキサメチルジシラザン（略称HMDS）処理したSi酸化膜基板に塗布し、100℃で20分ベークして厚さが1μmのレジスト膜を作った。

【0023】これを加速電圧20KVの電子線露光装置を用いて露光した後、60℃で60秒ベークし、その後にテトラメチルアンモニウムハイドロオキシイド（略称TMAH）の2.38%のアルカリ現像液を用いて60秒間現像した。その結果、感度は2.2μC/cm²であり、0.8μmのライン・アンド・スペースを解像した。

【0024】実施例2：合成例2で合成したメタクリル酸テトラヒドロピラニル重合体に対し、酸発生剤としてジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェイトを1重量%添加し、乳酸エチルに溶解してレジストとした。このレジストを用い、実施例1と同様な評価を行った。その結果、感度は3.4μC/cm²であり、0.8μmのライン・アンド・スペースを解像した。

【0025】実施例3：合成例2で合成したメタクリル酸テトラヒドロピラニル重合体に対し、光酸発生剤としてベンゾイントシレートと1重量%添加し、乳酸エチル溶液に溶解してレジストとした。このレジストを用い、実施例1と同様な評価を行った。その結果、感度は1.7μC/cm²であり、0.8μmのライン・アンド・スペースを解像した。

【0026】実施例4：合成例3で合成した共重合体に対し、酸発生剤としてベンゾイントシレートと1重量%添加し、シクロヘキサノンに溶解してレジストとした。このレジストを用い、実施例1と同様な評価を行った。

その結果、感度は $2.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、 $0.8 \mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースを解像した。

【0027】実施例5：合成例4において酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを用い、シクロヘキサノンに溶解してレジストとした。このレジストを用い、実施例1と同様な評価を行った。その結果、感度は $2.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、 $0.7 \mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースを解像した。

【0028】

【発明の効果】本発明はメタクリル酸テトラヒドロピラニルを構成単位とするポリマに光酸発生剤を加えて化学増幅型の電子線レジストを構成するもので、このレジストの使用により高感度で且つ高解像性のレジストを実用*

*化することができ、これにより高精度のパターン形成が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るメタクリル酸テトラヒドロピラニル重合体を用いた化学増幅型レジストの露光前の赤外線スペクトルである。

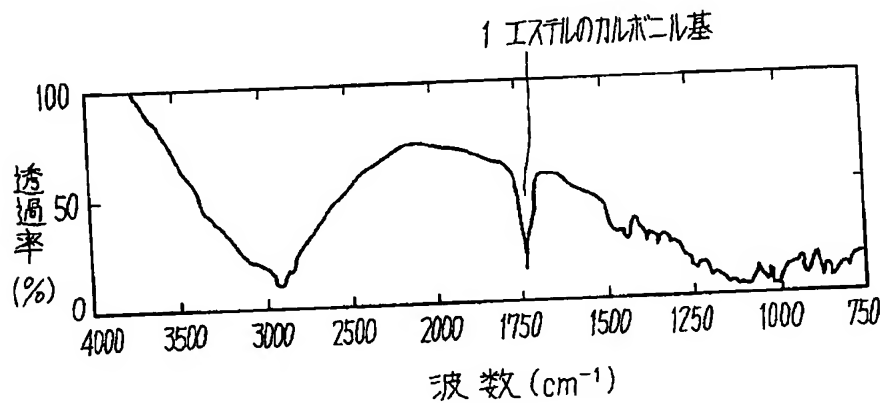
【図2】本発明に係るメタクリル酸テトラヒドロピラニル重合体を用いた化学増幅型レジストの露光・ベーク後の赤外線スペクトルである。

【符号の説明】

- | | |
|---|-------------|
| 1 | エステルのカボニル基 |
| 2 | カルボン酸のカボニル基 |
| 3 | カルボン酸の水酸基 |

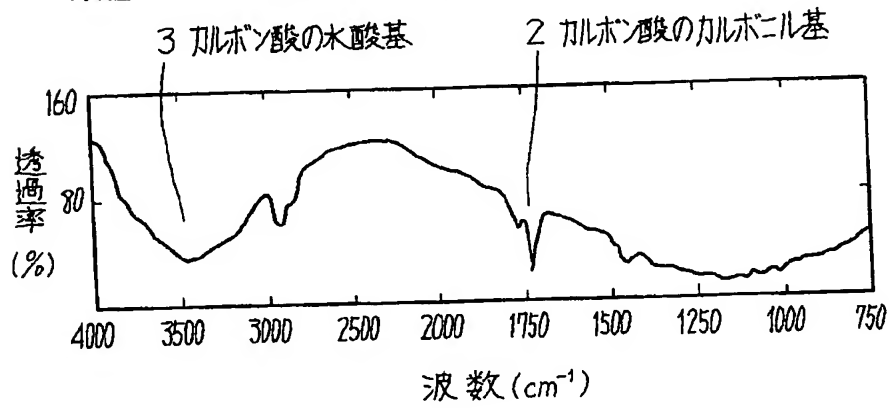
【図1】

本発明に係るメタクリル酸テトラヒドロピラニル重合体を用いた化学増幅型レジストの露光前の赤外線スペクトル



【図2】

本発明に係るメタクリル酸テトラヒドロピラニル重合体を用いた化学増幅型レジストの露光・ベーク後の赤外線スペクトル



フロントページの続き

(51)Int.Cl.³
H01L 21/027

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所